

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 640 474 A1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **94112885.2**

22 Anmeldetag: **18.08.94**

51 Int. Cl.<sup>6</sup>: **B32B 31/12, B32B 27/16,  
B29C 59/12, B29C 59/14,  
C23C 14/10, C23C 14/20,  
C23C 14/24, //B29K105/32**

30 Priorität: **26.08.93 DE 4328767**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**01.03.95 Patentblatt 95/09**

84 Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE DK FR GB IT LI LU NL SE**

71 Anmelder: **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT  
ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN-  
FORSCHUNG E.V.  
Leonrodstrasse 54  
D-80636 München (DE)**

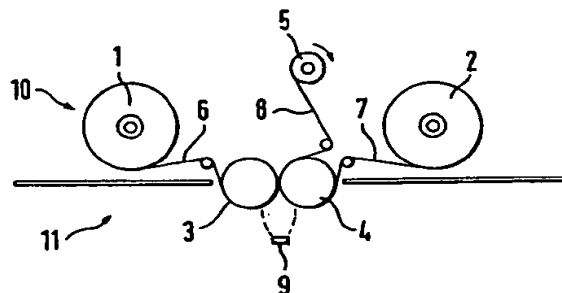
72 Erfinder: **Utz, Helmar, Dipl.-Chem.  
Moltkestrasse 32  
D-85356 Freising (DE)**

74 Vertreter: **Pfenning, Meinig & Partner  
Mozartstrasse 17  
D-80336 München (DE)**

54 Verbundfolien.

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von Folienverbunden, bei dem bei der Herstellung des Verbundes zwischen zwei Substraten (Folien) im Vakuum, Funktionszwischen-schichten durch Verdampfen aufgebracht werden, wobei mindestens eine nichtmetallische transparente Funktionszwischen-schicht aufgebracht wird, die als Sperrschicht und/oder Verbindungsschicht wirkt.

FIG.1



EP 0 640 474 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufbringen von transparenten nichtmetallischen Funktionszwischenschichten mit ausgewählten Ausgangsverbindungen zwischen zwei Folien an sich bekannter Art im Vakuum sowie die mit diesem Verfahren hergestellten Folienverbunde.

Folienverbunde, die aus zwei Folien und Verbindungsschichten mit bestimmten Funktionen bestehen, sind bekannt. Es gibt hier Folienverbunde, die eine Funktionszwischenschicht aufweisen, welche lichtdurchlässig ist und die gleichzeitig als Barriere (die Gasdurchlässigkeit vermindern-  
10 Sperrschicht) wirkt. Weitere Funktionszwischenschichten sind bekannt, die lichtdurchlässig aber gleichzeitig elektrisch leitende Schichten aufweisen.

Funktionszwischenschichten sind ebenfalls hergestellt worden, die aus im sichtbaren Bereich transparente aber infrarote Strahlung reflektierende Schichten darstellen.

Zum Herstellen von derartigen Folienverbunden werden derzeit unterschiedlichste Verfahren eingesetzt.

Neben der Coextrusion, der (Co-)Extrusionsbeschichtung und Extrusionslaminierung ist die Kaschierung von Folien, bei welcher zwei Folienbahnen mit Hilfe eines Klebstoffes verbunden werden, das am häufigsten angewandte Verfahren.

Folien mit vakuumtechnisch aufgetragenen Funktionsschichten (z.B. Aluminium oder  $\text{SiO}_x$  als Sperrschicht gegenüber Gasen oder Aromastoffen) werden fast ausschließlich durch Kaschierung zu Verbunden verarbeitet. Durch das Aufbringen einer zweiten Folie wird eine gute Siegfähigkeit des Verbundes erzielt und gleichzeitig die sehr empfindlichen aufgedampften Schichten vor mechanischer Beanspruchung oder auch dem Einfluß der Umgebung geschützt, da die Dünnschicht zwischen den beiden dickeren Folien eingebettet ist.

Mit sogenannten "bedampften" Folien muß sowohl bei der Herstellung als auch bei der Weiterverarbeitung äußerst vorsichtig umgegangen werden, da bereits geringe mechanische Beanspruchungen zu einer deutlichen Verschlechterung der Barriereeigenschaften führen.

Aus Umweltgründen versucht man heute, Produkte möglichst so zu gestalten, daß sie nach ihrem Gebrauch recyclet werden können. Dies gilt insbesondere für Verpackungsmaterialien. Verbunde stellen unter diesem Gesichtspunkt wegen der Materialvielfalt ein großes Problem dar. Man versucht daher, möglichst einheitliche und daher besser gemeinsam recyclebare Ausgangsstoffe zu verwenden. So gibt es z.B. bereits reine Polyolefinverbunde mit einer  $\text{SiO}_x$ -Sperrschicht. Um einen derartigen Verbund herzustellen, ist es derzeit allerdings notwendig, Kaschierkleber zu verwenden, die nach dem Aushärten ein nicht schmelzbares Netz-

werk ausbilden, welches sich beim Recycling störend auswirkt.

Zur Erzielung einer besseren Umweltverträglichkeit wird auch versucht, biologisch abbaubare bzw. kompostierbare Verpackungen zu entwickeln. Hauptnachteile der heute zur Verfügung stehenden biologisch abbaubaren Kunststoffe sind deren schlechte Sperreigenschaften, insbesondere gegenüber Wasserdampf. Man versucht daher durch den Einsatz der vakuumtechnischen Beschichtung die Sperreigenschaften zu verbessern. Wie "bedampfte" konventionelle Folien sind auch "bedampfte" biologisch abbaubare Folien äußerst empfindlich gegenüber mechanischen Beanspruchungen bei der Herstellung und der Weiterverarbeitung, welche zu Barriereverschlechterung führen. Die aufgedampften Schichten müssen daher zu ihrem Schutz eingebettet (zweite Folie, Lackierung...) werden. Zur Erzielung einer guten Siegfähigkeit ist es notwendig, eine Siegelschicht auf die bedampfte biologisch abbaubare Folie aufzutragen. Wie bei konventionellen Verbunden kann dies durch Kaschierung erfolgen. Hierfür einzusetzende Kaschierkleber sind allerdings nicht biologisch abbaubar bzw. kompostierbar wie die bedampften Folien und die Siegelschicht. Sie können daher bei der Kompostierung stören.

Zur Energieeinsparung werden häufig beschichtete Architekturgläser eingesetzt. Durch Auftragen von dünnen Schichten im Vakuum können Gläser mit hoher Wärmedämmwirkung und/oder sonnenschutzwirkung erzielt werden. Für denselben Zweck beschichtet man auch Folien, die auf Fensterscheiben aufgebracht werden können. Derartige Folien sind einseitig beschichtet, d.h. die Funktionsschicht liegt vor der Kaschierung z.B. auf Glas frei, sie können daher leicht mechanisch oder bei entsprechender Empfindlichkeit gegenüber Umwelteinflüssen (z.B. Silberschicht gegenüber Cl- und S-Verbindungen) beschädigt werden.

Für elektrooptische Bauelemente, wie z.B. Flüssigkristallanzeigen, werden elektrisch leitfähige, für sichtbares Licht transparente Beschichtungen z.B. auf Glas oder Kunststoffen eingesetzt. Auch hier liegt die aufgetragene Schicht offen und kann bei der Weiterverarbeitung leicht beschädigt werden.

Aus der GB 2 064 427A ist ein Folienverbund bekannt, der zwar ohne Kaschierkleber hergestellt wird, die daraus resultierende Funktionszwischenschicht wird aber mittels eines oxidierbaren Metalls aufgedampft, welches durch seine Getterwirkung gegenüber Sauerstoff eine Oxidation der Metalloberflächen vor der Verbindungsbildung verhindert, was aber bewirkt, daß Folienverbunde entstehen, die keine transparenten Barrierschichten aufweisen.

Alle Folienverbunde mit transparenten Funktionszwischen-schichten haben somit den Nachteil, daß sie unter Verwendung eines Kaschierklebers hergestellt werden und somit schlecht oder sogar gar nicht recyclet werden können, wobei als zusätzlicher Nachteil noch verminderte Barriereigenschaften in Kauf genommen werden müssen.

Die Folienverbunde, die nach der GB 2 064 427 hergestellt werden, weisen zwar eine Funktionszwischen-schicht auf, die ohne Kaschierkleber eingebracht ist, diese Funktionszwischen-schicht hat aber den entscheidenden Nachteil, daß sie metallisch und nicht transparent ist und somit nicht für die vorstehend beschriebenen Anwendungen eingesetzt werden kann.

Ausgehend hiervon ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit dem Verbundfolien hergestellt werden können, die ohne Kaschierkleber aufgebaut sind, wobei gleichzeitig gefordert ist, daß keine Einschränkungen hinsichtlich der Funktion der Schicht entstehen.

Die Aufgabe wird durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1 gelöst. Die Unteransprüche 2 bis 16 zeigen vorteilhafte Weiterbildungen auf. Die Aufgabenlösung hinsichtlich der Folienverbunde wird durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 17 gelöst.

Mit der vorliegenden Erfindung ist es erstmalig möglich, Klebstoff-freie und daher voll recyclebare Folienverbunde, mit gegenüber den Ausgangsmaterialien wesentlich verbesserten Sperreigenschaften herzustellen. Die transparente nichtmetallische Sperrschicht wirkt dabei gleichzeitig als Verbindungsschicht. Damit ist das Problem gelöst, daß das Recycling von Polymerverbunden durch den in den Polymerverbunden enthaltenen Kaschierkleber nur sehr schwer oder gar nicht möglich ist.

Wenn nun biologisch abbaubare Folien ausgewählt werden, kann ein vollständig biologisch abbaubarer Polymerverbund hergestellt werden. Eine Kompostierung ist damit problemlos möglich.

Erfindungsgemäß wird die transparente Funktionszwischen-schicht dadurch hergestellt, daß bereits bei der Herstellung des Verbundes die Funktionszwischen-schicht in einem einstufigen Prozeß, durch ein geeignetes Verfahren, zwischen zwei Folien eingebracht wird. Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß es mit nichtmetallischen Funktionszwischen-schichten möglich ist, Verbunde herzustellen, die eine Zwischen-schicht aufweisen, die gleichzeitig als Verbindungsschicht und Sperrschicht wirkt. Entgegen der GB 2 064 427 entstehen dabei auch transparente Schichten, wenn die Schichtdicke im Bereich von 10 bis 1000 nm variiert.

Nach der GB 2 064 427 ist es dabei wichtig, daß für eine gute Verbindungsbildung vorhandener

Sauerstoff durch das aufzudampfende Metall gettet wird und somit nicht zur Oxidation der Verbindungsschicht führt. Es war demnach zu erwarten, daß oxidische Verbindungen für eine derartige Funktionszwischen-schicht mit gleichzeitiger Verbindungswirkung nicht geeignet sind.

Im Gegensatz dazu hat sich gezeigt, daß der vorhandene Sauerstoff bei den erfindungsgemäßen Verbunden nicht stört. Beim Aufdampfen z. B. von Oxiden hat das Vorhandensein von Sauerstoff sogar noch den Vorteil, daß dabei auftretender Sauerstoffverlust, welcher zur Suboxidbildung führt, sogar ausgeglichen wird. Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß mit dem erfindungsgemäßen Verfahren transparente Barrierschichten entstehen, die gleichzeitig als Verbindungsschicht wirken.

Als nichtmetallische Ausgangsverbindungen sind dabei grundsätzlich alle aus dem Stand der Technik bekannte Ausgangsverbindungen zum Herstellen von dünnen Schichten, Überzügen und zur Herstellung von optischen Materialien geeignet.

Eine zusammenfassende Darstellung über geeignete Materialien ist u.a. zu entnehmen bei Haefler, R.A. Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie, Teil I "Beschichtung von Oberflächen", Berlin, Springer-Verlag 1987.

Besonders bevorzugt sind alle oxidischen Verbindungen, Metallhalogenide, Sulfide, Telluride, oder Selenide der 2. bis 4. HGr, der Übergangselemente oder der Lanthanide. Andere geeignete Ausgangsverbindungen sind Gläser sowie organische Monomere für die Plasmapolymerisation.

Besonders geeignet sind bei den oxidischen Verbindungen Aluminiumoxid, Ceroxid, Hafniumoxid, Magnesiumoxid, Siliciumdioxid, Siliciummonoxid, Tantaloxid, Titandioxid, Titan(3)oxid, Titanmonoxid, Yttriumoxid, Zirkonoxid, Zirkonmonoxid u. dergleichen oder Mischungen davon.

Besonders bevorzugt bei den Fluoriden sind: Bleifluorid, Calciumfluorid, Cerfluorid, Kryolith, Lanthanfluorid, Magnesiumfluorid, Neodymfluorid, Thoriumfluorid.

Besonders bevorzugt bei den Sulfiden sind: Cadmiumsulfid und Zinksulfid, bei den Telluriden Bleitellurid, Cadmiumtellurid und Zinktellurid, bei den Seleniden Cadmiumselenid und Zinkselenid.

Bei den organischen Monomeren für die Plasmapolymerisation sind 3 Gruppen geeignet:

#### Gruppe I

Acrylsäure, Acrylnitril, Ferrocen, Methylmethacrylat, Styrol, Vinylferrocen.

#### Gruppe II

Acetylen, Anilin, Ethylen, Benzol, Butadien, Cyclohexen, Diethylvinylsilan, Divinylbenzol, Hexa-

methylidisiloxan, Hexamethylidisilazan, Methylethylen, N-Vinylpyrrolidon, Propylen, Propylenoxid, Pyridin, 1,3,5-Trichlorbenzol, Tetramethylsilan, Toluol, Triethylsilan, Vinylacetat, Xylol.

### Gruppe III

Chlorodifluoromethan, Chlorotrifluoroethylen, Hexafluoropropan, Hexafluoropropylen, Hydroperfluoropropan, Perfluorobuten-2, Tetrafluoroethylen, Trifluoroethylen.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können somit Polymerverbunde mit einer, zwei, drei oder mehr Funktionszwischen-schichten hergestellt werden. Die Anzahl der Funktionszwischen-schichten richtet sich je nach Anforderungen, die an den Polymerverbund gestellt werden. Je nachdem können demnach eine oder zwei bzw. drei Funktionszwischen-schichten, wobei die Ausgangsmaterialien entsprechend ausgewählt werden, aufgebracht werden.

Eine bevorzugte Ausführungsform schlägt nun noch vor, daß zusätzlich zu den nichtmetallischen Funktionszwischen-schichten eine genügend dünne und daher transparente metallische Schicht aufgebracht wird. Diese metallische Schicht dient dann z.B. bei Silber zur Erzeugung einer Wärmedämmung ohne Sonnenschutz-wirkung. Als Metalle eignen sich dabei alle aus dem Stand der Technik bekannten Metalle zur Erzeugung von dünnen Schichten, wie z.B. Aluminium, Antimon, Blei, Cadmium, Eisen, Gallium, Germanium usw.

Erfindungsgemäß werden nun die nichtmetallischen, bzw. in der bevorzugten Ausführungsform mit den Metallschichten auch die metallischen Werkstoffe, durch ein geeignetes Verdampfungsverfahren bei der Bildung des Folienverbundes auf die Folien aufgebracht.

Die Funktionszwischen-schichten können dabei zwischen die Folien mit allen aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren aufgebracht werden. Grundsätzlich eignen sich dafür ein thermisches Verdampfen, Kathodenzerstäubung sowie CVD. Bei Verwendung von organischen Substanzen ist es möglich, durch die Anwendung von einem Plasma plasmapolymerisierte Schichten auf den Folien auszubilden. Derartige Prozesse können dabei auch ohne zusätzliche Verdampfer durchgeführt werden. Auch die zusätzliche Anregung durch ein Plasma, z.B. durch Mikrowelleneinkopplung zur Erzeugung der anorganischen Klebeschicht ist bevorzugt.

Die Polymerverbunde können dabei aus zwei identischen Folien oder aber aus mindestens einer Funktionszwischen-schicht und zwei verschiedenen Folien aufgebaut sein. Als Folien kommen hierbei alle aus dem Stand der Technik bekannten Folien in Frage, wie z.B. Polyester, Polypropylen, Polyethy-

len, Polyamid, Polycarbonat, regenerierte Zellulose, Zelluloseacetat, Polyhydroxybuttersäure und deren Copolymere, stärkebasierte Kunststoffe oder Kunststoffe mit Stärkezusatz, aliphatische Polycarbonate und Polyester wie Polycaprolacton, Polymilchsäure, Polymilchsäurecopolymere, Polyethylensuccinat und Polybutylensuccinat, Polypeptide, Polysaccharide, Papier, Karton oder andere biologisch abbaubare Materialien sowie deren Kombinationen als Verbund oder Mischung bzw. in beschichteter Form.

Da die erfindungsgemäße Funktionszwischen-schicht bereits bei der Bildung immer zwischen zwei Folien eingebettet wird, ist sie sowohl bei der Herstellung als auch bei weiteren Verarbeitungsschritten gegen mechanische Einflüsse und andere Umgebungseinflüsse sehr gut geschützt und daher weniger empfindlich.

Folien mit Wärmedämm- und/oder sonnen-schutzwirkung bzw. Folien, die elektrisch leitfähig und für Licht transparent sind, können bereits bei der Herstellung kaschiert werden. Die funktionelle Schicht ist durch die Einbettung zwischen zwei Kunststoff-folien sehr gut geschützt. Derartige Folien weisen wesentliche Vorteile sowohl bei der Weiterverarbeitung (z.B. geringe Gefahr mechanischer oder auch chemischer Beschädigung) als auch bei der Anwendung (z.B. direkte Verwendung ohne weiteren Träger) auf.

Weitere Einzelheiten, Merkmale und Vorteile der vorliegenden Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung der Figuren 1 bis 5 sowie der Ausführungsbeispiele 1 bis 5.

Figur 1 zeigt den schematischen Aufbau einer beispielhaften Hochvakuum-Bandbedampfungsanlage mit einem Verdampfer.

Figur 2 zeigt den beispielhaften Aufbau einer Hochvakuum-Bandbedampfungsanlage mit mehreren Verdampfern.

Figur 3 zeigt den beispielhaften Aufbau einer Bandbedampfungsanlage zur Erzeugung von z.B. Wärmedämm- bzw. Sonnenschutzverbundfolien.

Figur 4 zeigt die Ausführungsform mit einer Bedampfungswalze.

Figur 5 zeigt verschiedene erfindungsgemäße Verbundfolien.

In der Ausführungsform nach Figur 1 besteht die Hochvakuum-Bandbedampfungsanlage aus einer Wickelkammer 10 und einer Bedampfungskammer 11. In der Bedampfungskammer 11 werden zwei bahnförmige Folien 6, 7 aus der Wickelkammer 10 über zwei Bedampfungswalzen 3, 4 in der Bedampfungskammer 11 zusammengeführt. Aus einem Verdampfer 9 wird das Verdampfungsgut (z.B. oxidische Verbindung) in den Spalt zwischen die beiden Walzen 3 und 4 verdampft. Das auf den Folien 6, 7 kondensierende Verdampfungsgut verbindet die Folie 6, 7 und bildet gleichzeitig eine

Sperrschicht. Der sich bildende Polymerverbund 8 wird auf einer Walze 5 aufgewickelt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann dabei, wie in Figur 1 abgebildet, mit einer Zwei-Kammer-Anlage mit den Folien 6,7 innerhalb der Kammer 10,11, oder aber in einer Ein-Kammer-Anlage oder auch in sog. "Air-to-air-Anlagen" bei welchem die Folien durch Schleusen in die eigentliche Bedampfungskammer eingeführt werden, durchgeführt werden.

Als Verdampfungsquellen können neben üblichen thermischen Verdampfern, wie z.B. Schiffchen oder größere Tiegel, die direkt widerstandsbeheizt, induktiv oder indirekt durch Strahlung beheizt werden, aber auch Elektronenstrahlverdampfer oder Magnetrons eingesetzt werden. Zusätzlich kann zur Aktivierung ein Plasma in der Bedampfungszone eingekoppelt werden.

Die eingesetzten Folien können zudem vor der Bedampfung z.B. durch ein Plasma oder Glimmentladung in der Anlage vorbehandelt werden.

Figur 2 zeigt nun eine Ausführungsform entsprechend Figur 1, nur mit mehreren Verdampfungsquellen. Mit dieser Verfahrensweise kann durch die zusätzlichen Verdampfer 12 und 13 bereits vor der eigentlichen Verbindungsbildung andere Substanzen auf die Folien aufgedampft werden. Grundsätzlich können, wie in Figur 2 abgebildet, drei Verdampfer oder aber auch nur zwei Verdampfer verwendet werden. Die Mittelschicht, die mit dem Verdampfer 9 aufgebracht wird, kann z.B. aus einem Metall bestehen, welches eine Verbindungsbildung fördert und so dünn ist, daß es noch transparent ist.

Durch die Verdampfer 12 und 13 können nun entweder oxidische Verbindungen, Metallhalogenide oder auch Gläser aufgebracht werden. Dadurch werden nun vor der eigentlichen Verbindungsbildung andere Substanzen auf die Folien aufgebracht. Auch können metallorganische Substanzen zugeführt werden, welche in einem Plasma (nicht abgebildet) vor dem Bedampfungsspalt reagieren und eine Verbindungsschicht ergeben (CVD-Prozeß). Bei Verwendung von organischen Substanzen, wie z.B. Styrol, Hexamethyldi-siloxan, Acetylen, Ethylen usw. können mit vorhandenem Plasma auch plasmapolymerisierte Schichten gebildet werden. Derartige Prozesse können auch ohne zusätzliche Verdampfer 12, 13 durchgeführt werden.

Figur 3 zeigt nun eine Ausführungsform, bei der die Verdampfer 12 und 13 durch Sputterquellen 14, 15, die in einer Sputterkammer 16, 17 angeordnet sind, ersetzt sind. Auch bei dieser Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden nun die einzelnen Folien 6, 7, bevor sie der Verbindungsbildung unterzogen werden, mit separaten Funktionszwischen-schichten beschichtet. Auch dieses Verfahren ist selbstverständlich mit

einem Plasma kombinierbar.

Figur 4 zeigt nun ein Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens bei dem die Funktionszwischen-schicht zuerst auf ein über eine Bedampfungswalze 3 geführte Folie 6 aufgebracht wird (Anspruch 5).

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß zur Verbindungsbildung zwischen zwei Folien durch Aufdampfen nicht zwingend beide Folien im Spalt zwischen den beiden Bedampfungswalzen 3,4 (bei der Zusammenführung) bedampft werden müssen. Vielmehr kann es ausreichend sein, daß nur eine Folie bedampft wird. Eine einzige Bedampfungswalze 3 ist dabei ausreichend. Die zweite Folie 7 wird nach Bedampfung der ersten Folie 6 zugeführt und z.B. durch eine Anpreßwalze 18 auf der Bedampfungswalze 3 auf die bedampfte Seite der Folien aufgedrückt.

Um eine Verbindung der beiden Folien 6, 7 zu erhalten, muß die aufgedampfte Schicht reaktiv gegenüber der zugeführten Folienoberfläche sein und ein hoher Druck ausgeübt werden, um einen engen Kontakt der Oberflächen zu bewirken. Wird z.B. Siliciummonoxid aufgedampft, so nimmt die aufgedampfte  $\text{SiO}_x$ -Schicht noch Sauerstoff auf. Wird eine glatte Folienoberfläche mit entsprechenden reaktiven Gruppen (z.B. coronavorbehandeltes Polypropylen) mit der noch reaktiven  $\text{SiO}_x$ -Schicht in engen Kontakt gebracht, so kommt es zu Verbindungsbildung.

Als Aufdampfmaterialien können alle Materialien verwendet werden, die reaktive Oberflächen ergeben, d.h. nach dem Bedampfungsvorgang z.B. noch Sauerstoff aufnehmen (z.B. Siliciummonoxid, Titanmonoxid).

Bei den zugeführten Folien können alle Folien verwendet werden, deren Oberflächen mit der reaktiven Oberfläche der aufgedampften Schicht eine Verbindung bilden können (z.B. Sauerstoff liefern). Die Folienoberfläche sollte möglichst glatt sein, um einen engen Kontakt zu ermöglichen. Die Folie kann hierzu coextrudiert oder auch lackiert bzw. beschichtet sein. Eine Aktivierung der Folienoberfläche kann z.B. auch durch eine Vorbehandlung (Corona, Beflammung, Plasma, Glimmentladung oder Behandlung mit z.B. Ozongas), in oder außerhalb der Bedampfanlage erfolgen.

Figur 5 zeigt mit den erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Verbundfolien.

Figur 5a zeigt einen Sperrschichtverbund ohne Kaschierkleber unter Verwendung von orientiertem Polypropylen mit einer Schichtdicke von 20  $\mu\text{m}$ , einer  $\text{SiO}_x$ -Sperrschicht und siegelfähigem Polypropylen mit einer Schichtdicke von 50  $\mu\text{m}$ .

Figur 5b zeigt einen biologisch abbaubaren Sperrschichtverbund ohne Kaschierkleber, mit PHB-V als Substrat (16  $\mu\text{m}$ ) einer  $\text{SiO}_x$ -Sperrschicht und thermoplastischer Stärke

in einer Schichtdicke von 50 µm als zweite Folie.

Figur 5c zeigt eine Wärmedämmschicht geschützt zwischen zwei Polyesterfolien, die gleichzeitig als Träger dienen. Dieser Verbund ist so aufgebaut, daß die mittlere Funktionsschicht eine Silberschicht ist, die von Indiumoxid-/Zinnoxid-Funktionsschichten umgeben ist. Als Folie fungiert in diesem Fall eine PET-Schutz- bzw. Trägerfolie.

Figur 5d zeigt eine optisch transparente, elektrisch leitfähige Oxidschicht, die durch zwei Polyesterfolien geschützt ist. Als Funktionsschicht wirkt hier eine Indium-/Zinnoxidschicht, die durch PET-Schutz- bzw. Trägerfolien geschützt ist.

#### Beispiel 1

Gemäß Figur 1 werden eine 20 µm dicke biaxial-orientierte Polypropylenfolie und eine 70 µm dicke cast-Polypropylenfolie (siegelfähig) mit 100 nm SiO bedampft. Hierdurch erhält man einen recyclefähigen Polypropylenverbund, wie in Figur 5a dargestellt, bei welchem die Sperrschicht bereits bei der Erzeugung eingebettet vorliegt und daher vor Beschädigung geschützt ist. Der Verbund kann z.B. als Verpackungsmaterial eingesetzt werden.

#### Beispiel 2

Gemäß Figur 1 werden eine 16 µm dicke biaxial-orientierte Folie aus Polyhydroxybuttersäure-Hydroxyvaleriansäure-Copolymer und eine 50 µm dicke Folie aus thermoplastischer Stärke mit 100 nm SiO bedampft. Der hierdurch erzeugte Verbund (Figur 5b) ist biologisch abbaubar bzw. kompostierbar und kann z.B. für kurzlebige Verpackungen eingesetzt werden. Die Sperrschicht wird bereits bei der Erzeugung geschützt und ist daher weniger empfindlich.

#### Beispiel 3

Gemäß Figur 3 werden zwei Polyesterfolien in den Sputterkammern 14 und 17 jeweils mit einer Mischung aus Indium- und Zinnoxid beschichtet. In der Bedampfungskammer 11 werden die beschichteten Folien zusammengeführt, wobei in den Spalt zwischen den beiden Bedampfungswalzen 3, 4 Silber verdampft wird. Das so erzeugte "Sandwich" kann z.B. als Wärmedämmfolie freitragend oder auf Glas aufgebracht werden. Durch die Einbettung der eigentlichen funktionellen Schicht zwischen zwei Polyesterfolien ist diese vorteilhaft geschützt (Figur 5c).

#### Beispiel 4

Gemäß Figur 1, wobei der Verdampfer durch eine Kathodenzerstäubungseinrichtung ersetzt ist,

wird in einen Spalt zwischen zwei Polyesterfolien Indiumoxid mit Beimengungen von Zinnoxid aufgesputtert. Es entsteht hierdurch eine elektrisch leitfähige, für sichtbares Licht transparente Schicht, die geschützt zwischen zwei Polyesterfolien eingebettet, vorliegt (Figur 5d). Das so erzeugte Material kann z.B. für elektrooptische Bauelemente eingesetzt werden.

#### 10 Beispiel 5

Eine 20 µm dicke OPP-Folie wird analog Figur 4 auf einer leicht modifizierten konventionellen Bandbedampfungsanlage mit 100 nm SiO<sub>x</sub> bedampft. Dabei wird auf der Bedampfungswalze (nach der Bedampfung) eine 70 µm dicke siegelfähige coextrudierte cast-PP-Folie zugeführt und mit einer Anpresswalze stark auf die bedampfte Seite des Substrates angedrückt. Die coextrudierte cast-PP-Folie besteht aus einer zusatzstofffreien Schicht und einer konventionellen Schicht mit Antiblockmittel. Die zusatzstofffreie Schicht wurde coronavorbehandelt. Diese Seite der Folie kommt auf die Siliciumoxidschicht. Die dabei in der Bedampfungsanlage gebildete doppelagige Folie wird gemeinsam auf eine Rolle aufgewickelt. Zur Verbindungsbildung wird diese Rolle sofort nach der Fertigstellung in einer Druckkammer unter hohem Druck eingelagert. Nach dem Abreagieren der aufgedampften Siliciumoxidschicht entsteht ein fester, recyclefähiger Verbund mit einer SiO<sub>x</sub>-Sperrschicht als Verbindungsschicht.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen von Folienverbunden, bei dem bei der Herstellung des Verbundes zwischen zwei Folien im Vakuum, Funktionszwischenschichten durch Verdampfen aufgebracht werden, **dadurch gekennzeichnet**, daß mindestens eine nichtmetallische transparente Funktionszwischenschicht aufgebracht wird, die als Sperrschicht und/oder Verbindungsschicht wirkt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Funktionszwischenschicht durch Verdampfen einer Ausgangsverbindung entsteht, die ausgewählt ist aus den Gruppen
  - a) der oxidischen Verbindungen, der Metallhalogenide, der Sulfide, der Telluride oder der Selenide, der 2. bis 4. HGr, der Übergangselemente oder der Lanthanide, oder
  - b) der Gläser oder
  - c) von organischen Monomeren für die Plasmapolymere oder Mischungen davon mit einer Schichtdicke von 10 bis 1000 nm.



3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausgangsverbindungen der Gruppe a) bevorzugt ausgewählt sind aus der Gruppe Aluminiumoxid, Ceroxid, Hafniumoxid, Magnesiumoxid, Siliciumdioxid, Siliciummonoxid, Tantaloxid, Titandioxid, Titan(3)-oxid, Titanmonoxid, Yttriumoxid, Zirkonoxid, Zirkonmonoxid, Bleifluorid, Calciumfluorid, Cerfluorid, Kryolith, Lanthanfluorid, Magnesiumfluorid, Neodymfluorid, Thoriumfluorid, Cadmiumsulfid, Zinksulfid, Bleitellurid, Cadmiumtellurid, Zinktellurid, Cadmiumselenid, Zinksele-  
lenid und dgl. oder Mischungen davon. 5
4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß eine Funktionszwischenschicht zwischen zwei über Bedampfungswalzen gegeneinander geführte Folien aufgebracht wird. 15
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß eine Funktionszwischenschicht zunächst auf eine über eine Bedampfungswalze geführte feste Folie aufgebracht wird und anschließend die zweite Folie zugeführt wird. 20
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß zwei Funktionszwischenschichten aufgebracht werden. 25
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß drei Funktionszwischenschichten aufgebracht werden. 30
8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich eine dünne und daher transparente Metallschicht aufgebracht wird. 40
9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Funktionszwischenschichten durch thermisches Aufdampfen aufgebracht werden. 45
10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Funktionszwischenschichten durch CVD aufgebracht werden. 50
11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Funktionszwischenschicht durch Kathodenzerstäubung aufgebracht wird. 55
12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Folienverbunde aus zwei identischen Folien bestehen.
13. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Folienverbunde aus 2 verschiedenen Folien bestehen.
14. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Folien ausgewählt sind aus der Gruppe Polyester, Polypropylen, Polyethylen, Polyamid, Polycarbonat, regenerierte Zellulose, Zelluloseacetat, Polyhydroxybuttersäure und deren Copolymere, stärkebasierte Kunststoffe oder Kunststoffe mit Stärkezusatz, aliphatische Polycarbonate und Polyester wie Polycaprolacton, Polymilchsäure, Polymilchsäurecopolymere, Polyethylensuccinat und Polybutylensuccinat, Polypeptide, Polysaccharide, Papier, Karton oder andere biologisch abbaubare Materialien, sowie deren Kombinationen als Verbund oder Mischung bzw. in beschichteter Form.
15. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Aufbringen der Funktionszwischenschicht von Verbindungen aus der Gruppe C nach mindestens einem der Ansprüche 2 durch eine Plasmaquelle erfolgt.
16. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Folienoberflächen vor dem Aufdampfen der Funktionszwischenschicht z.B. mit einer Plasmaquelle vorbehandelt werden.
17. Folienverbunde, hergestellt durch das Verfahren nach Anspruch 1 bis 16.

FIG. 1

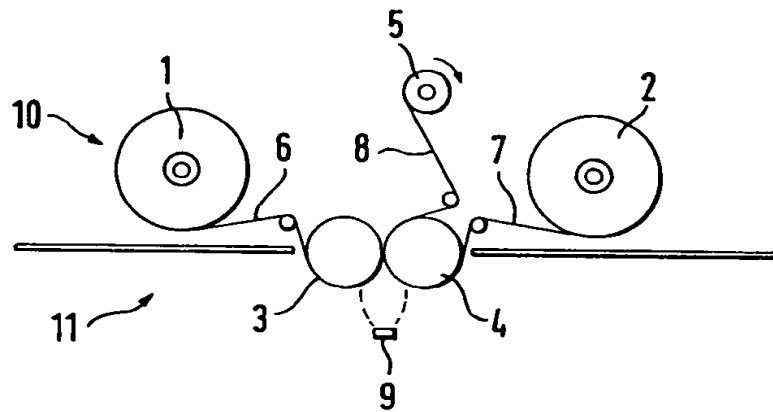


FIG. 2

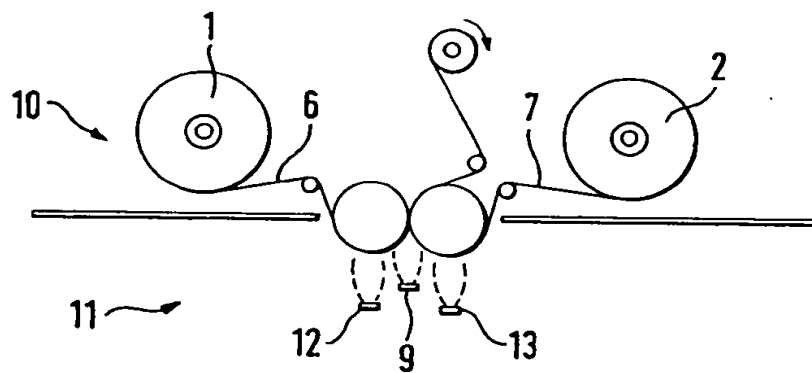


FIG. 3

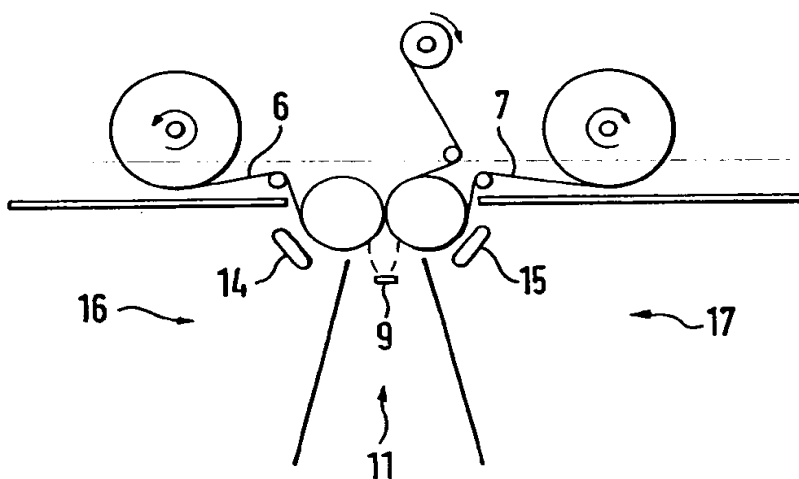


FIG. 4

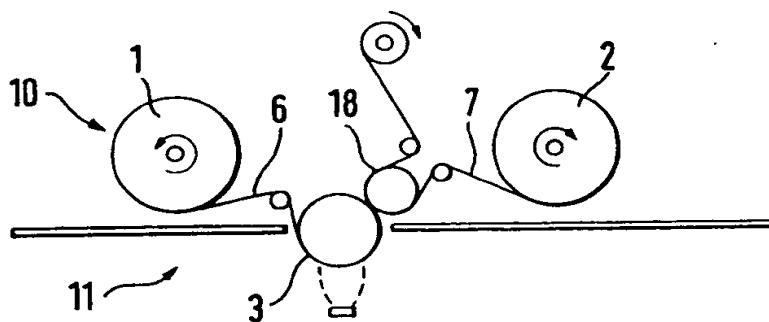


FIG. 5A

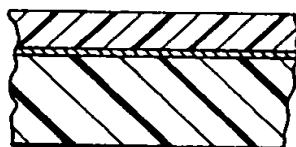


FIG. 5B

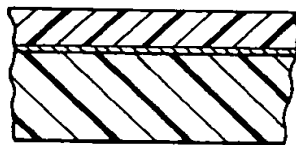


FIG. 5C

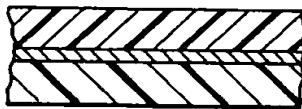


FIG. 5D





Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 94 11 2885

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	EP-A-0 064 219 (ERWIN KAMPF GMBH & CO. MASCHINENFABRIK, SOFTAL ELECTRONIC GMBH) * Seite 8, Zeile 5 - Zeile 14; Ansprüche 1-6 *	1,2,4-6, 12-15,17	B32B31/12 B32B27/16 B29C59/12 B29C59/14 C23C14/10
X	US-A-4 511 419 (HEINZ KUHLMANN ET AL) * Spalte 7, Zeile 31 - Zeile 46; Ansprüche 1-5; Abbildungen 1,2 *	1,2,4-6, 12-15,17	C23C14/20 C23C14/24 //B29K105:32
Y	EP-A-0 460 796 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) * Seite 5, Zeile 28 - Zeile 32 * * Seite 6, Zeile 16 - Zeile 25 * * Seite 9, Zeile 24 - Zeile 30 * * Seite 9, Zeile 37 - Zeile 43; Ansprüche 14,15,21; Abbildung 1 *	1-3,6, 8-14,17	
Y	EP-A-0 550 039 (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) * Seite 6, Zeile 11 - Seite 7, Zeile 46 *	1-3,6, 8-14,17	
Y	EP-A-0 545 863 (ALUSUISSE-LONZA SERVICES AG) * Spalte 6, Zeile 17 - Zeile 21; Abbildung 2 *	1-3,6, 8-14,17	B32B B29C C23C B65D C08J
Y	DE-A-33 00 411 (TOYO INK MANUFACTURING CO., LTD.) * Seite 5, Absatz 2 - Seite 10, Absatz 2; Ansprüche 1,8,9 *	1-3,6, 8-14,17	
D,Y	EP-A-0 026 106 (ALAN HARDWICK WINDLE, ANTHONY ARTHUR LEONARD CHALLIS) * Seite 1, Zeile 26 - Zeile 34 * * Seite 2, Zeile 15 - Seite 3, Zeile 11; Abbildung 1 *	1-3,6, 8-14,17	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchant DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 5. Dezember 1994	Prüfer VAN NIEUWENHUIZE, O
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : schriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überstimmendes Dokument			



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 94 11 2885

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 15, no. 82 (E-1038) 26. Februar 1991 & JP-A-02 299 106 (NITTO DENKO CORP) 11. Dezember 1990 * Zusammenfassung *	6	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 3, no. 152 (C-067) 14. Dezember 1979 & JP-A-54 127 990 (TEIJIN LTD) 4. Oktober 1979 * Zusammenfassung *	7,8	
A	DATABASE WPI Week 8930, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 89-215699 & JP-A-1 152 054 (TORAY IND INC) 14. Juni 1989 * Zusammenfassung *	1-14,17	
A	FR-A-1 421 884 (MULTIFOL PATENTVERWERTUNGS A.G.) * Ansprüche 1,10,11; Beispiel 4 *	1,2,15,17	RECHERCHIERTE SACHGENIETE (Int.Cl.6)
A	US-A-3 959 567 (ARTHUR BRADLEY) * Anspruch 15; Abbildung 1 *	1,17	
A	EP-A-0 475 441 (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) * Ansprüche 1-6 *	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>DEN HAAG</b>		Abschließdatum der Recherche <b>5. Dezember 1994</b>	Prüfer <b>VAN NIEUWENHUIZE, O</b>
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			